Elektrolysen von Salzen zweibasischer organischer Säuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-malonsäure) mit Nitraten

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Bloch
aus Balsthal (Solothurn)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0062

Elektrolysen von Salzen zweibasischer organischer Säuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-malonsäure) mit Nitraten

---

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Bloch
aus Balsthal (Solothurn)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1939

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *P. Ruggli*.

Basel, den 21. November 1939.

Prof. Dr. *P. Ruggli*
Dekan.

Herrn *Ernst Bloch* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 21. Nov. 1939 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 21. November 1939 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Elektrolysen von Salzen zweibasischer organischer Säuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-malonsäure) mit Nitraten

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXII, Fasciculus Sextus, 1939.

Elektrolysen von Salzen zweibasischer organischer Säuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-malonsäure) mit Nitraten.

1. Einleitung.

Die Ergebnisse der Elektrolyse von Gemischen der Alkalisalze einbasischer Fettsäuren mit Nitraten hatte uns zur Annahme geführt, dass sowohl die Bildung der dabei entstehenden Alkyl-nitrate als auch die Bildung der Glykol-dinitrate aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Zwischenprodukt erfolge[1]). Wenn nun beispielsweise die aus der Propionat-Nitrat-Mischung erhaltenen vier Elektrolysenprodukte[2]) Äthyl-nitrat, n-Butyl-nitrat, Äthan-diol-dinitrat und Butan-diol-(1,4)-dinitrat tatsächlich alle aus Äthen und Salpetersäure an der Anode entstehen, so müsste man bei der Elektrolyse einer Succinat-Nitrat-Mischung dieselben Verbindungen erhalten, da ja Succinate bei der Elektrolyse ebenfalls Äthen[3]) liefern. Nun ergab die Succinat-Nitrat-Mischelektrolyse ausschliesslich Glykol-dinitrate, aber *keine* Alkyl-nitrate; darum dehnten wir die Untersuchung aus auf drei isomere Dicarbonsäuren mit 5 Kohlenstoffatomen, Glutarsäure, Brenzweinsäure und Äthyl-malonsäure, mit dem Ergebnis, dass auch dort ausschliesslich Nitrate mehrwertiger Alkohole gefunden wurden. Die Schlussfolgerungen, die wir aus diesen Beobachtungen für die Theorie der Nitrat-Mischelektrolyse ziehen, sind im Abschnitt 9 besprochen.

2. Elektrolyse von Succinat-Nitrat-Mischungen.

Der Anolyt enthielt im Liter 157,3 g Bernsteinsäure (2,66 Val), 149,3 g Kaliumhydroxyd (2,66 Val) und 134,8 g Kaliumnitrat (1,33 Val); der Katholyt bestand aus 1,33-n. Kaliumcarbonatlösung. Die Wahl des Kations und der Konzentrationen beruht auf Vorversuchen und verbürgte uns, dass der Elektrolyt nicht in der Kälte auskrystallisierte.

Die Anodentonzelle wurde mit 250 cm^3 obiger Lösung beschickt; in ihr rotierte eine Platinanode von 21,24 cm^2 Gesamtoberfläche, die mit einer Stromdichte von 0,17 Amp./cm^2 betrieben wurde. Im Anolyten wurde mit Hilfe einer gläsernen Kühlschlange

[1]) Atti X. Congresso Internaz. di Chimica, **3**, 140 (1939); Tr. Electrochem. Soc. **75**, 322 (1939).

[2]) *Fr. Fichter, W. Siegrist, H. Buess*, Helv. **18**, 24 (1935).

[3]) *A. Kekulé*, A. **131**, 84 (1864); *Fr. Fichter* und *Albert Fritsch*, Helv. **6**, 330 (1923).

eine Temperatur von 18—20° aufrecht erhalten. Im Verlaufe der Elektrolyse (10 Stunden) wurde noch eine Lösung von 22 g Kaliumcarbonat in 50 cm³ Wasser in kleinen Anteilen allmählich zugesetzt, um stets alkalische Reaktion zu gewährleisten. Die Strommenge betrug 2160 Amp.-Min. (auf $^2/_3$ Val $C_4H_6O_4$) oder rund 2 Faraday auf 1 Val Succinat. Der Kathodenraum wurde durch die von Leitungswasser durchströmte Kupferrohrkathode gekühlt.

Am Ende der Elektrolyse fanden sich am Boden der Tonzelle 5,3 cm³ eines dunkelgelben, milchigen, Kohlendioxyd-haltigen Öles; wenn man den mit Kaliumcarbonat stark alkalisierten Anolyten mit Äther extrahiert, so gewinnt man noch ca. 0,3 cm³ Öl.

Zur Reinigung wird das Öl mit kalter Kaliumbicarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen und hierauf mit Wasserdampf destilliert; es setzt sich in der Vorlage beim Stehen klar und farblos unter dem Wasser ab, während im Destillierkolben ein rotgelb gefärbter, schmieriger Öltropfen zurückbleibt. Die Destillation mit Wasserdampf ist entbehrlich.

Im wässrigen alkalischen Anolyten steckt noch etwa $^1/_3$ der angewandten Bernsteinsäure, und ausserdem eine kleine Menge durch Abbau entstandener flüchtiger Fettsäuren.

3. Destillation, Analyse und Identifizierung der Elektrolysenprodukte.

Aus 45 g gereinigten Elektrolysenöls wurden bei der Destillation unter gewöhnlichem und vermindertem Druck folgende Fraktionen erhalten:

I. Sdp.$_{760\ mm}$ 50—80°, 0,8 g, ätherhaltiger Vorlauf; II. Sdp.$_{29\ mm}$ 50—107°, 0,4 g; III. Sdp.$_{11\ mm}$ 88,5—92°, 29,2 g; IV. Sdp.$_{11\ mm}$ 95—122°, 3,0 g; V. Sdp.$_{11\ mm}$ 122—124°, 9,1 g; VI. Rückstand, 3 g.

I.

enthielt keine Nitrate und wurde nicht weiter berücksichtigt.

II.

0,0660; 0,0524 g Subst. gaben im Nitrometer 16,1; 13,8 cm³ NO (21°, 742 mm; 21°, 744 mm)

$C_4H_9O_3N$ Ber. N 11,76 Gef. N 13,8; 14,9%

Dem Siedepunkt nach hätte in dieser kleinen Fraktion n-Butylnitrat $C_4H_9O_3N$, stecken können, Sdp.$_{48\ mm}$ 53—56°; doch ist der gefundene Stickstoffgehalt viel zu hoch.

III.

0,0419; 0,0419 g Subst. gaben im Nitrometer 13,7; 13,15 cm³ NO (21°, 753 mm; 21°, 753 mm).

$C_2H_4O_6N_2$ Ber. N 18,43 Gef. N 18,82; 18,06%

d_{21}^{21} 1,476.

Fraktion III, die den Hauptanteil des Elektrolysenprodukts ausmacht, besteht aus Glykol-dinitrat (Äthan-diol-dinitrat), für

dessen Sdp.$_{11\ mm}$ 92—93°[1]) und dessen für spez. Gewicht d_{15}^{20} 1,4890[2]) angegeben werden.

Durch reduzierende Verseifung mit Eisen und Essigsäure[3]) entstand Äthan-diol (Glykol), Sdp.$_{12\ mm}$ 91°; Dibenzoat, Smp. 72,5 bis 74,5°[4]). Dicarbanilat, Smp. 156,5—158,5°[5]).

3,748; 4,269 mg Subst. gaben 8,765; 9,970 mg CO_2 und 1,835; 2,120 mg H_2O
3,017; 3,279 mg Subst. gaben 0,249; 0,270 cm³ N_2 (19,5°, 741 mm; 19°, 740 mm)

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ Ber. C 63,97 H 5,37 N 9,34%
Gef. „ 63,78; 63,69 „ 5,48; 5,56 „ 9,39; 9,37%

IV.

0,0481; 0,0606 g Subst. gaben im Nitrometer 13,9; 17,6 cm³ NO (21°, 742 mm; 21°, 742 mm)
Gef. N 16,39; 16,47%
d_{21}^{21} 1,414.

Stickstoffgehalt und spez. Gewicht liegen zwischen den Werten der Fraktionen III und V; die kleine Fraktion IV ist eine Zwischenfraktion.

V.

0,0491; 0,0376 g Subst. gaben im Nitrometer 13,6; 10,0 cm³ NO (21°, 751 mm; 21°, 751 mm)
$C_4H_8O_6N_2$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,90; 15,27%
d_{21}^{21} 1,332.

Fraktion V ist Butan-diol-(1, 4)-dinitrat, für welches *Fr. Fichter, W. Siegrist* und *H. Buess*[6]) Sdp.$_{12\ mm}$ 125—127° und d_{20}^{20} 1,3147 fanden.

Durch reduzierende Verseifung erhielten wir Butan-diol-(1, 4), Sdp.$_{733\ mm}$ 220—223°[7]), Smp. 13° (Lit. 16°[7])). Dicarbanilat, Smp. 179,5—181,5°[7]).

3,781; 3,793 mg Subst. gaben 9,125; 9,170 mg CO_2 und 2,225; 2,170 mg H_2O
3,275; 3,398 mg Subst. gaben 0,258; 0,272 cm³ N_2 (24°, 744 mm; 24°, 744 mm)

$C_{18}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 65,82 H 6,14 N 8,51%
Gef. „ 65,84; 65,94 „ 6,58; 6,40 „ 8,86; 9,01%

VI.

0,0495; 0,0774 g Subst. gaben im Nitrometer 10,9; 17,1 cm³ NO (21°, 743 mm; 21°, 743 mm)
$C_6H_{12}O_6N_2$ Ber. N 13,46 Gef. N 12,51; 12,55%

---

[1]) *Fr. Fichter, W. Siegrist, H. Buess*, Helv. **18**, 22 (1935).
[2]) *W. H. Rinkenbach*, Ind. Eng. Chem. **18**, 1195 (1926).
[3]) Diese Methode liefert schlechte Ausbeuten, weil die entstehenden Eisen(III)-hydroxyde viel Glykol absorbieren. Wir haben sie später durch ein besseres Verfahren ersetzt, s. u.
[4]) *S. Gabriel, Th. Heymann*, B. **23**, 2498 (1890).
[5]) *H. Lloyd Snape*, B. **18**, 2430 (1885).
[6]) loc. cit. [7]) *Hamonet*, Bl. [3] **33**, 525 (1905).

Wir verglichen den gefundenen Wert mit dem für ein Hexandiol-dinitrat berechneten, dessen Stickstoffgehalt aber um fast 1% höher liegt. Bei späteren wiederholten Bearbeitungen zeigte es sich, dass man unter tieferem Druck noch mehr Butan-diol-(1,4)-dinitrat abdestillieren kann, und dass dann der Stickstoffgehalt des Rückstandes nur noch etwas mehr als 10% erreicht.

Die reduzierende Verseifung des nicht mehr ohne Explosionsgefahr destillierbaren Rückstandes VI gab ein Gemisch von Äthan-diol und Butan-diol von uneinheitlichem Sdp.$_{13\,mm}$ 100—158°, das mit Phenylisocyanat[1]) ebenfalls ein Gemisch von Carbanilaten liefert. Einzelne Krystallfraktionen davon schmolzen bei 153—157°, ähnlich wie Äthan-diol-dicarbanilat, und gaben bei der Elementaranalyse entsprechende, meist im Kohlenstoffgehalt etwas nach oben abweichende Werte; andere Carbanilat-Fraktionen aus den höher siedenden Anteilen des Glykolgemisches schmolzen bei 180—182° und bestanden aus Butan-diol-(1,4)-dicarbanilat (Mischprobe Smp. 179—182°); wieder andere, grobe Spiesse, schmolzen bei 164—166°, also höher als Äthan-diol-dicarbanilat, gaben aber bei der Elementaranalyse Zahlen, die von den für $C_{16}H_{16}O_4N_2$ nicht stark abwichen:

4,570; 3,525 mg Subst. gaben 10,800; 8,335 mg CO_2 und 2,235; 1,755 mg H_2O
3,380; 2,865 mg Subst. gaben 0,3136; 0,2621 cm³ N_2 (28°, 726 mm; 24°, 726 mm)

$C_{16}H_{16}O_4N_2$	Ber. C 63,97	H 5,37	N 9,34%
	Gef. „ 64,45; 64,49	„ 5,47; 5,57	„ 10,05; 10,04%

Das unregelmässige Schmelzen und der hohe Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt können veranlasst sein durch Beimischung von nur schwer abtrennbarem Diphenyl-harnstoff, Smp. 239,5°, Ber. C 75,55%, H 5,70%, N 13,21%.

Was uns bei den bisherigen Beobachtungen an den Produkten der Succinat-Nitrat-Mischung am meisten auffiel, war das Fehlen der ursprünglich erwarteten Alkyl-nitrate, Äthyl-nitrat und n-Butyl-nitrat.

Um in dieser Beziehung ganz sicher zu gehen, setzten wir darum eine neue Elektrolysenreihe an mit 17 Einzelversuchen, die im ganzen 111 g Öl ergaben, woraus bei der fraktionierten Destillation neben Vorläufen und Zwischenfraktionen 65 g Äthan-diol-dinitrat, 17 g Butan-diol-(1,4)-dinitrat und 21 g Rückstand[2]) erhalten wurden. In diesem Rückstand stecken, wie die oben beschriebene reduzierende Verseifung beweist, auch noch Äthan-diol-dinitrat und Butan-diol-(1,4)-dinitrat, nur ist er nicht ohne Gefahr destillierbar, denn da der Siedepunkt durch Beimengung von schlecht definierbaren Verbindungen (möglicherweise entstanden durch partielle Weiteroxydation der mehrwertigen Alkohole, vgl. weiter unten) heraufgedrückt wird, so kommt man an die Grenze der Explodierbarkeit der Nitrate.

4. Dicarbanilat des Glykol-[oxy-äthyl]-äthers (Di-äthylen-glykol).

V. Öhman[3]) hat bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Äthen auf elektrolysierte Salpetersäure die Hypothese aufge-

[1]) Durch Erwärmen mit Phenylisocyanat und Äther im zugeschmolzenen Rohr, vgl. *K. A. Krassusski* und *M. Mowssum-Sade*, C. **1937**, I, 3946.

[2]) Da beinahe ein Drittel der angewandten Bernsteinsäure zurückgewonnen werden kann, so lässt sich berechnen, dass die Stoffausbeute an Glykol-dinitraten etwa 22% erreicht.

[3]) Z. El. Ch. **42**, 862 (1936).

stellt, dass ausser Äthan-diol-dinitrat und Butan-diol-(1,4)-dinitrat auch Nitrate von ätherartigen Abkömmlingen des Äthan-diols entstehen, wie z. B. das Dinitrat des Glykol-[oxy-äthyl]-äthers, das „Diäthylen-glykol-dinitrat" I.

I. $O_3N—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2—NO_3$

Öhman hat zwar diesen Körper nicht aus dem Elektrolysenöl isoliert; aber es war denkbar, dass solche ätherartigen Produkte auch bei unseren Elektrolysen entstanden, und dass sie im nichtdestillierten Rückstand steckten. Um darüber Aufschluss zu erhalten, stellten wir den Glykol-[oxy-äthyl]-äther in Anlehnung an die von *Stanley Z. Perry* und *Harold Hibbert*[1]) angegebene Methode für Polyäthylen-glykole dar. Dickflüssig, schmeckt süss mit bitterem Nachgeschmack, Sdp.$_{13\ mm}$ 126,5—128,3°. Das bisher anscheinend noch nicht beschriebene Dicarbanilat gewannen wir durch Stehenlassen einer Mischung von frisch destilliertem „Diäthylen-glykol" mit überschüssigem Phenylisocyanat und etwas absolutem Äther im zugeschmolzenen Röhrchen, bis dass die Menge der ausgeschiedenen Krystalle nicht mehr zunahm. Das Dicarbanilat, das sich spielend leicht in kaltem Chloroform löste (Abwesenheit von Diphenyl-harnstoff), wurde aus Benzol durch Zusatz von Petroläther krystallisiert; Nädelchen, Smp. 116—118°.

3,965; 5,180 mg Subst. gaben 9,150; 11,935 mg CO_2 und 2,035; 2,710 mg H_2O
5,590; 5,100 mg Subst. gaben 0,4361; 0,3939 cm³ N_2 (24°, 716 mm; 22°, 716 mm)

$C_{18}H_{20}O_5N_2$	Ber. C 62,76	H 5,86	N 8,14%
	Gef. „ 62,94; 62,84	„ 5,74; 5,85	„ 8,45; 8,42%

Abgesehen von der Zusammensetzung, die einen Kohlenstoffgehalt weit unter dem für die nicht aufgeklärten Carbanilate aus dem Glykolgemisch (aus dem nichtdestillierbaren Rückstand der Succinat-Nitrat-Mischelektrolyse) gefundenen verlangt, liegt auch der Schmelzpunkt des Dicarbanilats des Glykol-[oxy-äthyl]-äthers so viel tiefer als die an den Fraktionen jenes Gemisches beobachteten, dass sicher das „Diäthylen-glykol" in der Mischung jener Nitrate nicht vorkommt. Es wird auch nicht etwa bei der reduzierenden Verseifung zu Äthan-diol aufgespalten, wie wir durch besondere Versuche ermittelt haben.

5. Reduktion von Äthan-diol-dinitrat mit Bariumsulfid.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, dass die Reduktion mit Eisen und Essigsäure wegen der Adsorption an den unvermeidlichen Eisen(III)-hydroxydniederschlägen schlechte Ausbeuten gibt. Wir fanden nun eine bessere Reduktionsmethode unter Verwendung von

[1]) Canad. J. Res. **14**, [B] 77 (1936); C. **1936**, II, 3673—74.

Bariumsulfid oder richtiger Bariumhydrogensulfid $Ba(SH)_2$, die wir am Äthan-diol-dinitrat als Modellsubstanz ausprobierten.

In eine heisse Lösung von 77 g krystallisiertem Bariumhydroxyd (0,244 Mol) in 400 cm³ Wasser wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis in der Kälte kein Bariumhydroxyd mehr auskrystallisiert; dann wird von etwas Bariumcarbonat abfiltriert, und bei gewöhnlicher Temperatur 15,2 g Äthan-diol-dinitrat (0,1 Mol) zugesetzt und bis zur völligen Lösung geschüttelt, wobei gelinde Erwärmung und allmähliche Gelbrotfärbung eintritt. Hierauf wird unter Einleiten von Schwefelwasserstoff am Rückflusskühler gekocht, wobei reichlich Ammoniak entweicht und sich etwas Schwefel abscheidet; eine Probe soll mit Diphenylamin Abwesenheit von Nitraten erweisen. Endlich engt man in der Schale auf dem Wasserbad ein (vorausgesetzt, dass das Glykol nicht mit Wasserdampf flüchtig ist) und vertreibt so alles Ammoniak. Nun wird wieder gehörig verdünnt und Kohlendioxyd eingeleitet, wodurch viel Schwefel und bald auch reichlich Bariumcarbonat ausfallen. Man filtriert, wäscht aus, behandelt die Lösung weiter mit Kohlendioxyd, zuletzt unter Kochen (zur Zerstörung von Bicarbonat), engt die Filtrate im Vakuum auf dem Wasserbad ein und entfärbt wenn nötig mit Carboraffin C. Schliesslich wird fast bis zur Trockne gebracht und durch Kochen mit absolutem Alkohol ein Rest von Bariumsalzen ausgefällt. Der alkoholische Auszug hinterlässt nach Abdampfen reines Äthan-diol, das ohne Vorlauf unter 13 mm Druck bei 94° siedet; Ausbeute 3,9 g oder 63% der berechneten.

6. Elektrolyse von Glutarat-Nitrat-Mischungen.

Der Anolyt enthielt im Liter 132 g Glutarsäure $C_5H_8O_4$ (2 Val), 112 g Kaliumhydroxyd (2 Val) und 101 g Kaliumnitrat (1 Val); der Katholyt bestand aus 2-n. Kaliumcarbonatlösung. Der Apparat war der oben bei der Succinat-Nitrat-Elektrolyse beschriebene, ebenso die Beschickung, die anodische Stromdichte, die Strommenge und der allmähliche Zusatz von Kaliumcarbonat zum Anolyten (40 g zu 250 cm³ Anolyt im Lauf von 7½ Stdn.). An Öl wurden bei jedem Versuch 6 cm³ erhalten.

Das Öl (93 g aus 15 Elektrolysen) wurde mit Äther verdünnt und durch Schütteln mit einer Mischung von Trinatrium-orthophosphat und Natrium-tetraborat[1]) neutral gewaschen. Von den im ganzen angewandten 495 g Glutarsäure wurden im alkalischen Anolyten 72 g unverändert wiedergefunden.

In dem Öl steckten ausser Äther und Wasser keine leicht flüchtigen Bestandteile, also keine Alkyl-nitrate. Die Destillation lieferte 3 Fraktionen:

I. Sdp.$_{13\ mm}$ 81—98°, 15,8 g; II. Sdp.$_{0,03-0,8\ mm}$ 44—94°, 7,9 g (Hauptmenge 69—72°); III. nicht ohne Explosionsgefahr destillierbar, 50,1 g.

I.

0,0633; 0,0579 g gaben im Nitrometer 18,0; 16,4 cm³ NO (21°, 731 mm; 21°, 731 mm)

$C_3H_6O_6N_2$ Ber. N 16,87 Gef. N 15,87; 15,83%

Das Öl lieferte bei der Reduktion (Eisen und Essigsäure) ein Glykolgemisch (in schlechter Ausbeute), aus dem eine Fraktion fast einheitlich beim Sdp.$_{13\ mm}$ 92—93,5° überging. Sie gab ein Carbanilat vom Smp. 164—165°[2]), das bei der Analyse ziemlich genau

[1]) 2% $Na_2B_4O_7+10\,H_2O$, 7,54% $Na_2HPO_4+12\,H_2O$, 0,84% NaOH, vgl. *Hercules Powder Co.*, A.P. 1912399, C. **1933**, II, 2191.

[2]) andere Portionen schmolzen bei 151—154°.

(abgesehen von der Stickstoffbestimmung, die zu hoch ausfiel) die Zusammensetzung des Propan-diol-(1,2)-dicarbanilats aufwies.

4,805; 4,370 mg Subst. gaben 11,395; 10,390 mg CO_2 und 2,510; 2,295 mg H_2O
4,205; 4,200 mg Subst. gaben 0,3797; 0,3797 cm³ N_2 (28°, 728 mm; 28°, 728 mm)

$C_{17}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 64,94	H 5,77	N 8,92%
	Gef. „ 64,68; 64,84	„ 5,84; 5,87	„ 9,80; 9,82%

Der Schmelzpunkt des *d,l*-Propan-diol-(1,2)-dicarbanilats liegt nach *Walpole*[1]) bei 152,5—153,5° (s. u., Abschnitt 7); den Smp. des Dicarbanilats des *d*-Propan-diols-(1,2) fanden *P. A. Levene* und *A. Walti*[2]) bei 145—146°. Unser Präparat enthält eine schwer abtrennbare[3]) Beimengung von Diphenyl-harnstoff (vielleicht Mischkrystallbildung)[4]). Dennoch kann kein Zweifel obwalten, dass wir Propan-diol-(1,2)[5]) (Formel II, s. u.) in der Fraktion I als Dinitrat und nach der reduzierenden Verseifung als Glykol in Händen hatten.

II.

0,0691; 0,0597 g gaben 19,0; 16,0 cm³ NO (22°, 732 mm; 22°, 732 mm)

$C_3H_6O_6N_2$	Ber. N 16,87	Gef. N 15,33; 14,94%

Diese Fraktion gab bei der reduzierenden Verseifung mit Bariumhydrogensulfid (Abschnitt 5) 2 g Propan-diol-(1,3) (Trimethylenglykol), Formel III, vom Sdp.$_{12\ mm}$ 109,5°[6]) als dicke, süss und schwach brennend schmeckende Flüssigkeit.

4,560; 5,015 mg Subst. gaben 7,865; 8,650 mg CO_2 und 4,330; 4,725 mg H_2O

$C_3H_8O_2$	Ber. C 47,33	H 10,60%
	Gef. „ 47,04; 47,04	„ 10,62; 10,54%

Das Dicarbanilat, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 136,5—138°. *B. Fortinski*[7]) gibt den Smp. zu 137—137,5° an.

4,695; 4,080 mg Subst. gaben 11,150; 9,710 mg CO_2 und 2,305; 2,010 mg H_2O
4,055; 4,135 mg Subst. gaben 0,3381; 0,3450 cm³ N_2 (26°, 722 mm; 26°, 722 mm)

$C_{17}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 64,94	H 5,77	N 8,92%
	Gef. „ 64,77; 64,91	„ 5,49; 5,51	„ 9,04; 9,05%

III.

0,0666; 0,0694 g Subst. gaben im Nitrometer 17,0; 17,8 cm³ NO (22°, 733 mm; 22°, 733 mm)

$C_3H_6O_7N_2$	Ber. N 15,39	Gef. N 14,25; 14,32%

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London [B] **83,** 272ff. (1911).
[2]) J. Biol. Chem. **73,** 263ff. (1927).
[3]) Auch nicht chromatographisch.
[4]) *Walpole* beschreibt loc. cit. eine Doppelverbindung von 2 Mol 2,3-Butylenglykol-dicarbanilat mit 1 Mol Diphenyl-harnstoff.
[5]) Nach *Nef*, A. **335,** 203 (1904), Sdp.$_{21\ mm}$ 96—98°; Sdp.$_{11\ mm}$ 85—85,5°, Helv. **19,** 602 (1936). Käufl. Propan-diol-(1,2) siedete unter 12 mm bei 88,5°.
[6]) *Karvonen*, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] **10,** Nr. 10, 9 (1916).
[7]) Ж. **45,** 575 (1913); C **1913,** II, 1374.

Dieser nicht destillierbare Rückstand gab nach der reduzierenden Verseifung mit Bariumhydrogensulfid ein dickes, süss schmeckendes Liquidum, das im wesentlichen aus Glycerin (IV) mit einer kleinen Beimengung von Propan-diol-(1,3) bestand. Die Hauptfraktion besass den Sdp.$_{14\ mm}$ 168,5—171°[1]); sie gab beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat Acrolein.

4,535; 5,400 mg Subst. gaben 6,705; 8,000 mg CO_2 und 3,660; 4,370 mg H_2O

$C_3H_8O_3$ Ber. C 39,10 H 8,76%
Gef. „ 40,32; 40,40 „ 9,03; 9,05%

Das Tribenzoat, dargestellt nach *Schotten-Baumann*[2]), bildete lange glänzende Nadeln vom Smp. 74,5—76,5°[3]); Mischprobe mit einem Präparat aus käuflichem Glycerin 73,5—75,5°. Das Tricarbanilat, äusserst feine Nädelchen aus Chloroform, schmolz bei 181 bis 183°; Mischprobe mit einem Präparat[4]) aus käuflichem Glycerin 181,5—184,5°.

Die Mischelektrolyse von Glutarat mit Nitrat ergab also die Nitrate von

II. CH_3—CH(OH)—CH_2(OH) III. CH_2(OH)—CH_2—CH_2(OH)
IV. CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2(OH)

Unter Zugrundelegung des nitrometrisch ermittelten Stickstoffgehaltes des nicht destillierbaren Rückstandes kann dort das α,α'-Glycerin-dinitrat, Sdp.$_{15\ mm}$ 146—148°[5]), vorliegen.

Die Nitrate der drei mehrwertigen Alkohole sind offenbar aus Propen hervorgegangen, dem normalen Elektrolysenprodukt der Glutarsäure[6]), wobei die Bildung von Propan-diol-1,3 allerdings von der gewöhnlichen Formulierung des Propens aus schwer verständlich ist, während die Bildung von Glycerin einer weiter getriebenen Oxydation entspricht.

Alkyl-nitrate konnten wir nicht auffinden.

7. Elektrolyse von Methyl-succinat-Nitrat-Mischungen.

Wir haben beinahe 300 g Brenzweinsäure verarbeitet, in 9 Ansätzen mit je 250 cm³ einer Lösung, die im Liter 132 g Brenzweinsäure (2 Val), 112 g Kaliumhydroxyd (2 Val) und 101 g Kaliumnitrat (1 Val) enthielt. Apparat, elektrische Verhältnisse und Nachlieferung von Kaliumcarbonat wie bei der Glutarat-Nitrat-Elektrolyse, Abschnitt 6.

Das Produkt, 56,5 g noch nicht völlig von Lösungsmitteln befreites Öl, gab bei der Destillation im verdünnten Stickstoff einen

[1]) Käufl. Glycerin Sdp.$_{14\ mm}$ 171°.

[2]) *Stohmann, Rodatz, Herzberg*, J. pr. [2] **36**, 353 (1887).

[3]) *Einhorn, Hollandt*, A. **301**, 101 (1898), Smp. 76°.

[4]) Smp. 181—183°; der von *Tesmer*, B. **18**, 969 (1885), angegebene Smp. 160—180° bezieht sich auf ein unreines Präparat.

[5]) Beilstein **1**, 515.

[6]) *L. Vanzetti*, Atti R. Accad. Lincei [5] **13**, II, 112 (1904).

destillierbaren Teil A, 16 g, Sdp.$_{12\ mm}$ 91—92°, und einen nicht gefahrlos destillierbaren Rückstand B, 36,5 g.

Fraktion A.

0,0795; 0,0740 g gaben im Nitrometer 21,6; 20,0 cm³ NO (19°, 735 mm; 19°, 735 mm)

$C_3H_6O_6N_2$ Ber. N 16,87 Gef. N 15,37; 15,29%

Obschon der gefundene Stickstoffgehalt nicht ganz den für Propan-diol-(1,2)-dinitrat berechneten erreicht, so liegt doch im wesentlichen dieses Nitrat vor, das bei der reduzierenden Verseifung Propan-diol-(1,2) vom Sdp.$_{12\ mm}$ 85,5—87,5° ergab.

5,360; 4,380 mg Subst. gaben 9,080; 7,445 mg CO_2 und 5,010; 4,065 mg H_2O

$C_3H_8O_2$ Ber. C 47,33 H 10.60%
Gef. „ 46,20; 46,36 „ 10,43; 10.38%

Das Dicarbanilat, zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol krystallisiert, schmolz bei 142—144,5°. Das Dicarbanilat aus einem käuflichen Präparat von Propan-diol-(1,2) schmolz bei 144,5—146,5°; Misch-Smp. 142—146°.

Die Schmelzpunktsangabe von *Walpole*[1]), 152,5—153,5°, scheint auf einem Irrtum zu beruhen, oder vielleicht darauf, dass er wie wir im Abschnitt 6 eine Mischung oder Doppelverbindung mit Diphenyl-harnstoff in Händen hatte.

4,215; 3,925 mg Subst. gaben 10,020; 9,300 mg CO_2 und 2,270; 2,070 mg H_2O
3,825; 4,105 mg Subst. gaben 0,3312; 0,3508 cm³ N_2 (28°, 721 mm; 28°, 721 mm)

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ Ber. C 64,94 H 5,77 N 8,92%
Gef. „ 64,83; 64,62 „ 6,03; 5,90 „ 9,31; 9,19%

Nicht destillierbarer Rückstand B.

0,0820; 0,0873 g Subst. gaben im Nitrometer 20,2; 21,7 cm³ NO (19°, 735 mm; 19°, 735 mm)

$C_3H_6O_7N_2$ Ber. N 15,39 Gef. N 13,94; 14,06%

Durch reduzierende Verseifung mit Bariumhydrogensulfid wurde ein Gemisch mehrwertiger Alkohole erhalten, aus dem eine Hauptfraktion Sdp.$_{13\ mm}$ 170—171,5, 3,8 g, als farblose dicke Flüssigkeit abgetrennt wurde. Sie zeigte fast genau die Zusammensetzung des Glycerins.

5,200; 5,235 mg Subst. gaben 7,680; 7,770 mg CO_2 und 4,215; 4,230 mg H_2O

$C_3H_8O_3$ Ber. C 39,10 H 8,76%
Gef. „ 40,28; 40,48 „ 9,07; 9,04%

Sowohl der Kohlenstoff- als auch der Wasserstoffgehalt wurden etwas zu hoch gefunden, weil in der Fraktion immer noch ein wenig durch Destillation nicht völlig abgetrenntes Propan-diol-(1,2) steckte.

Das aus der Glycerinfraktion dargestellte Tricarbanilat zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform oder Methylalkohol den Smp. 182,5—184,5°, Mischprobe 182—184,5°.

[1]) Proc. Roy. Soc. London [B] **83**, 272ff. (1911).

I. 5,880; 5,485 mg Subst. (aus $CHCl_3$) gaben 13,810; 12,840 mg CO_2 und 2,770; 2,630 mg H_2O

6,250; 6,440 mg Subst. (aus $CHCl_3$) gaben 0,5292; 0,5464 cm³ N_2 (20°, 720 mm; 21°, 720 mm)

II. 5,305; 6,250 mg Subst. (aus $CH_3 \cdot OH$) gaben 12,465; 14,720 mg CO_2 und 2,505; 2,990 mg H_2O

4,690; 5,520 mg Subst. (aus $CH_3 \cdot OH$) gaben 0,4043; 0,4778 cm³ N_2 (22°, 718 mm; 22°, 718 mm)

$C_{24}H_{23}O_6N_3$	Ber.	C 64,11	H 5,16	N 9,36%
	Gef. I	„ 64,04; 63,84	„ 5,27; 5,36	„ 9,34; 9,33%
	Gef. II	„ 64,08; 64,23	„ 5,28; 5,35	„ 9,42; 9,46%

Die Produkte der Mischelektrolyse Methyl-succinat-Nitrat sind also Propan-diol-(1, 2)-dinitrat und Glycerin-dinitrat, d. h. mit Ausnahme von Propan-diol-(1,3)-dinitrat dieselben wie die der Mischelektrolyse Glutarat-Nitrat. Alkyl-nitrate haben wir nicht gefunden.

8. Elektrolyse von Äthyl-malonat-Nitrat-Mischungen.

Der Anolyt wurde hergestellt durch Auflösen von 132 g Äthyl-malonsäure (2 Val) (dargestellt durch Verseifung von Äthyl-malonester; Smp. 110—112° nach dem Umkrystallisieren aus Benzol[1])), 112 g Kaliumhydroxyd (2 Val) und 101 g Kaliumnitrat (1 Val) im Liter. Für jede Elektrolyse wurden 250 cm³ angewandt; der Apparat, die Kühlvorrichtung, die elektrischen Verhältnisse, der Nachschub von Kaliumcarbonat waren dieselben wie bei den früheren Elektrolysen. Die Ausbeute betrug ca. 4,6 cm³ Öl bei jedem Versuch; in 7 Elektrolysen wurden 32,3 cm³ Rohöl erhalten, das nach völliger Entsäuerung und Entwässerung 9,9 g Destillierbares (Sdp.$_{13\,mm}$ bis 115°) und 15,8 g nicht ohne Gefahr destillierbaren Rückstand lieferte. Abgesehen davon, dass sich hier in den Vorläufen die Gegenwart von Nitriten zu erkennen gab, bestanden die Produkte wie bei der Brenzweinsäure aus Propan-diol-(1,2)-dinitrat und Glycerin-di(?)-nitrat. Wir verzichten deshalb darauf, hier die Siedepunkte der Poly-alkohole, die Schmelzpunkte der Carbanilate[2]) und alle Analysen anzuführen, um nicht Ähnliches wie oben zu wiederholen. Wichtig ist die Feststellung, dass die Äthyl-malonat-Nitrat-Mischelektrolyse dieselben Stoffe (II und IV) liefert wie die Methyl-succinat-Nitrat-Mischelektrolyse, und dass auch in diesem Fall keine Alkyl-nitrate gefunden wurden.

9. Zusammenfassung und Theoretisches.

I. Die Mischelektrolyse Succinat-Nitrat ergab keine Alkyl-nitrate, sondern Äthan-diol-dinitrat und Butan-diol-(1, 4)-dinitrat. Die Natur der höher siedenden Anteile haben wir nicht völlig aufgeklärt, doch stellten wir fest, dass nach reduzierender Verseifung kein Glykol-[oxy-äthyl]-äther (Di-äthylen-glykol) nachzuweisen ist.

II. Die Mischelektrolyse Glutarat-Nitrat ergab keine Alkyl-nitrate, sondern Propan-diol-(1,2)-dinitrat, Propan-diol-(1,3)-dinitrat, und Glycerin-di(?)-nitrat.

[1]) *Markownikow*, A. **182**, 332 (1876), Smp. 111,5°.

[2]) Alle diese Einzelheiten sind in der handschriftlichen Diss. *Ernst Bloch*, Basel 1939, niedergelegt.

III. Die Mischelektrolyse Methyl-succinat-Nitrat und die Mischelektrolyse Äthyl-malonat-Nitrat ergaben keine Alkyl-nitrate, sondern Propan-diol-(1,2)-dinitrat und Glycerin-di(?)-nitrat.

IV. Da bei der Elektrolyse der Salze dieser zweibasischen Säuren[1]) Alkene, aber wenigstens primär (d. h. auf dem Wege über Persäuren[2])) keine Alkohole entstehen, so ziehen wir daraus, wie wir schon bei einer kürzlichen Veröffentlichung auseinandersetzten[3]), den Schluss, dass die Alkene nicht das Zwischenprodukt für die Bildung der Alkyl-nitrate bilden[4]). Die Alkyl-nitrate entstehen vielmehr aus Alkoholen und Salpetersäure an der Anode; erst die Bildung der Nitrate der höheren homologen Alkyle setzt die Mitwirkung von Alkenen voraus, die sich an Alkyl-nitrate addieren.

V. Die aus den Salzen der zweibasischen Säuren entstehenden Alkene (Äthen aus Succinat, Propen aus Glutarat, Methyl-succinat und Äthyl-malonat) geben mit Salpetersäure an der Anode Äthandiol-dinitrat und Propan-diol-dinitrate.

VI. Interessant ist das Auftreten von Propan-diol-(1,3)-dinitrat (neben Propan-diol-(1,2)-dinitrat) bei der Glutarat-Nitrat-Mischelektrolyse; seine Bildung könnte formuliert werden als Reaktion zwischen Nitratanionen und C_3H_6-Radikalen unmittelbar nach dem Abreissen der Carboxyle, eine Möglichkeit, die an anderer Stelle[5]) diskutiert wurde.

VII. Nur bei der Succinat-Nitrat-Mischelektrolyse, nicht aber an den drei Beispielen der C_5-Reihe traten Dinitrate von höheren Homologen des Alkens auf. Offenbar ist Äthen besonders reaktionsfähig. Dass indes nicht Äthen allein zu derartigen Synthesen geeignet ist, beweisen frühere Beobachtungen an Mischelektrolysen von Salzen einbasischer Säuren mit Nitraten, wo wir beispielsweise aus Butyrat-Nitrat 2-Methyl-pentan-diol-(2,5)-dinitrat[6]) und aus Isobutyrat-Nitrat Hexan-diol-(2,5)-dinitrat[7]) erhielten.

VIII. Wir haben bei den bisherigen theoretischen Besprechungen der Ergebnisse der Nitrat-Mischelektrolysen immer wieder betont, dass die Entstehung von Glykol-dinitraten aus Alkenen und Salpetersäure an der Anode nur unter gleichzeitiger Oxydation denkbar

---

[1]) Salze der Brenzweinsäure und der Äthyl-malonsäure geben nach *J. Petersen*, Z. physikal. Ch. **33**, 700ff. (1900), Propen.

[2]) Vgl. *Fr. Fichter*, Bl. [5] **1**, 1591 (1934).

[3]) *Fr. Fichter, Raymond Gunst*, Helv. **22**, 1300 (1939).

[4]) *V. Öhman*, Z. El. Ch. **42**, 862 (1936) erhielt beim Einleiten von Äthen in elektrolysierte Salpetersäure auch keine Alkylnitrate.

[5]) *Fr. Fichter*, Tr. Electrochem. Soc. **75**, 329 (1939).

[6]) *Fr. Fichter, F. Metz*, Helv. **19**, 603 (1936).

[7]) *Fr. Fichter, P. Sutter*, Helv. **21**, 897 (1938).

sei. Dass sich bei unseren Nitrat-Mischelektrolysen tatsächlich an der Anode Oxydationsvorgänge abspielen, wird aufs schlagendste bewiesen durch die reichliche Bildung von Glycerin-di(?)-nitrat aus primär entstehendem Propen, die wir an den drei isomeren Dicarbonsäuren der C_5-Reihe beobachtet haben.

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie,
September 1939.

Curriculum vitae.

Als Sohn des Arnold Bloch, Direktor, Neuhausen, und der Sophie geb. Frey wurde ich, *Ernst Arnold Bloch*, heimatberechtigt in Balsthal (Solothurn), am 23. November 1913 in Neuhausen am Rheinfall geboren.

Nachdem ich 5½ Jahre die Kantonsschule in Schaffhausen besucht hatte, erhielt ich im Herbst 1932 das Maturitäts-Zeugnis Typus A.

Ich immatrikulierte mich darauf an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich besuchte dort Vorlesungen und praktische Übungen bei den folgenden Herren Professoren: E. Baur, H. E. Fierz-David, A. Guyer, W. Kummer, P. Niggli, G. Polya, L. Ruzicka, P. Scherrer, F. P. Treadwell, G. Wiegner. Im Diplom-Semester hatte ich Aufgaben über folgende Gebiete zu lösen: Wassergas-Erzeugung im Laboratoriums-Maßstab (anorganisch-technisch); Oxazine (organisch-technisch); Molybdän-Blau (anorganisch-analytisch); vic.-o-Xylidin (organisch-analytisch). Nach bestandener Prüfung erwarb ich mir im November 1936 das Diplom als Dipl. Ing.-Chemiker.

Nach einem Aufenthalt in Frankreich und England zur Erweiterung meiner Sprachkenntnisse immatrikulierte ich mich zu Beginn des Winter-Semesters 1937/38 an der Universität Basel, wo ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. Fr. Fichter an meiner Dissertation mit dem Thema „Elektrolysen von Salzen zweibasischer organischer Säuren (Bernsteinsäure, Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthyl-malonsäure) mit Nitraten" zu arbeiten anfing. Daneben besuchte ich Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren: L. A. Bernoulli, F. Bürki, Fr. Fichter, P. Ruggli. Die Untersuchungen zu meiner Dissertation wurden Mitte September 1939 abgeschlossen.

Ich möchte nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Fr. Fichter, für das mir gezeigte Wohlwollen, sowie für die mir stets bereitwilligst erteilten Ratschläge, mit denen er mich während meiner Doktor-Arbeit unterstützt hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.